

⑤

Int. Cl. 2:

B 01 J 1-24

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 58 808 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 58 808

⑫

Aktenzeichen:

P 23 58 808.1

⑬

Anmeldetag:

26. 11. 73

⑭

Offenlegungstag:

5. 6. 75

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zum Aufsaugen von Öl

⑦①

Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt

⑦②

Erfinder:

Holst, Arno, Dr.; Kostrzewa, Michael, Dr.; Lask, Helmut; 6200 Wiesbaden;
Buchberger, Gerhard, 6201 Auringen

DT 23 58 808 A1

Beschreibung
zur Anmeldung der
KALLE AKTIENGESELLSCHAFT
Wiesbaden-Biebrich
für ein Patent auf

Verfahren zum Aufsaugen von Öl

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufsaugen von Öl, insbesondere von Kohlenwasserstoffölen in weitestem Sinn, wie Rohöl, Heizöl, Dieselöl und andere Motorkraftstoffe von Wasseroberflächen, aus Wasser oder vom Boden.

Das Entfernen von Öl von ölverschmutzten Wasseroberflächen oder aus ölverschmutztem Wasser oder von ölverschmutztem Boden stellt insbesondere dann eine schwierige Aufgabe dar, wenn das Aufsaugen des Öls

weitgehend vollständig durchführbar sein soll. Da es sich vielfach um große Mengen Öl handelt und dementsprechend große Mengen an aufsaugenden Mitteln angewendet werden müssen, soll das aufsaugende Mittel nach Möglichkeit auch verhältnismäßig billig sein.

Es sind bereits zahlreiche Mittel zum Aufnehmen von insbesondere von auf Wasseroberflächen schwimmendem Öl vorgeschlagen worden. Am häufigsten werden Mittel vorgeschlagen, die in der Hauptsache aus mineralischen oder anderen anorganischen Pulvern bestehen, die gegebenenfalls oberflächlich hydrophob gemacht worden sind; sie nehmen nur verhältnismäßig geringe Mengen Öl auf und haben überdies den Nachteil, daß sie früher oder später mit dem adsorbierten Öl durch das Wasser zu Boden sinken, wo das Öl dann eine latente Gefahr für eine erneute Verseuchung der Wasseroberfläche darstellt, weil es unwahrscheinlich ist, daß es für alle Zeiten an dem anorganischen Adsorbens adsorbiert bleiben wird. Andere Vorschläge betreffen die Verwendung von zerkleinertem Zeitungspapier oder hydrophob gemachtes Sägemehl, wobei als Hydrophobierungsmittel insbesondere organische Siliciumverbindungen, daneben auch Paraffin, fettsaures Magnesium und Fettsäureamine vorgeschlagen werden.

Diese bekannten Öl aufsaugenden Mittel halten das aufgesaugte Öl nur mangelhaft fest, so daß nach einigem Verweilen des mit Öl beladenen Aufsaugmittels im Wasser, insbesondere in bewegtem Wasser, ein Teil des Öles wieder abgegeben wird. Auch ist es schwierig, das mit dem Öl beladene Zeitungspapier oder das Sägemehl von der Wasseroberfläche einzusammeln, weil die Pulverteilchen sich nur wenig zusammenballen lassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zum Aufsaugen von Öl von ölverschmutzten Wasseroberflächen, aus ölverschmutztem Wasser oder von ölverschmutztem Boden zur Verfügung zu stellen, bei dem das Öl weitgehend vollständig von der Wasseroberfläche bzw. vom Boden entfernt wird, das verwendete aufsaugende Mittel das Öl lange Zeit festhält und es selber von Wasseroberflächen leicht eingesammelt werden kann.

Bei der Lösung der Aufgabe wird von dem bekannten Verfahren ausgegangen, bei dem das Aufsaugen des Öls mittels einer kleinteiligen modifizierten Zellstoffmasse geschieht, doch ist das erfindungsgemäß zur Lösung der Aufgabe führende Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß man eine kleinteilige Zellstoffmasse verwendet, die

mit einem organischen Isocyanat, einer höher molekularen Fettsäure, einem Ester einer höher molekularen Fettsäure, einer Komplexverbindung einer höher molekularen Fettsäure mit basischem Chromchlorid oder einem eine höher molekulare Fettsäuregruppe aufweisenden Melaminharz-Vorkondensat modifiziert ist.

Man verwendet beispielsweise gemahlene oder ungemahlene Cellulose oder Zellglas, Holzmehl und gemahlenes oder zerfasertes Papier, hauptsächlich Zeitungs- und anderes Altpapier in der modifizierten Form.

Bei den organischen Isocyanaten handelt es sich vorzugsweise um zwei- oder mehrwertige. Die mit Isocyanaten umgesetzten Zellstoffmassen zeichnen sich dadurch aus, daß sie das Öl am schnellsten restlos von Wasseroberflächen oder vom Boden aufnehmen. Auch hat das Verwenden von mit Isocyanaten umgesetzten Zellstoffmassen den Vorteil, daß diese mit den Isocyanaten in vielen Fällen auch im Beisein von Wasser umgesetzt werden können, so daß man also kein organisches Lösungsmittel als Reaktionsmedium anzuwenden braucht. Dies gilt beispielsweise für Isocyanatverbindungen, die durch Kondensation von drei Molekülen eines Diisocyanats, zum Beispiel durch Kondensation von drei Molekülen Hexamethylen-diisocyanat entstehen und für Stearylisocyanat.

509823/0413

Bei den höher molekularen Fettsäuren, ihren Estern, ihren Komplexverbindungen mit basischem Chromchlorid und mit ihnen substituierten Melaminharz-Vorkondensaten handelt es sich um Fettsäuren mit mindestens 14 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die Verwendung der Fettsäuren und der angegebenen mit ihnen hergestellten Derivate hat den Vorteil, daß man zur Modifizierung der Cellulosemassen verhältnismäßig kleine Mengen der Fettsäureverbindungen benötigt. Die Komplexverbindungen mit basischem Chromchlorid und die mit Fettsäure modifizierten Melamin-Vorkondensate führen dabei zu modifizierten Zellstoffmassen mit vergleichsweise hohem Ölaufnahmevermögen.

Das Verfahren gemäß der Erfindung bewirkt eine wirksame Ölaufnahme und ergibt mit Öl beladene Massen, die in festen Agglomeraten zusammenklumpen, schwimmfähig sind und sich daher mit einfachen Mitteln rückstandslos einsammeln lassen. Zudem ist ein Teil der ölaufnehmenden modifizierten Cellulosemassen biologisch vollständig abbaubar, und diese sind daher dazu in der Lage, ihrerseits einen schnellen biologischen Abbau von Ölresten, auch von solchen, die sich an schwer zugänglichen Stellen befinden, zu fördern. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die bei dem Verfahren zur Anwendung kommenden ölauf-

509823/0413

nehmenden modifizierten Cellulosemassen verhältnismäßig einfach und damit billig herstellbar sind.

Das Verfahren gemäß der Erfindung macht es möglich, beim Entfernen von Öl von ölverschmutzten Wasseroberflächen das Öl fest an die ölaufnehmende Masse zu binden. Das Verfahren ist ferner bei Ölunfällen auf dem Lande vorteilhaft anzuwenden. Bedingt durch das Zusammenballungsvermögen der mit Öl beladenen Cellulosemassen, läßt sich das Öl sehr gut vom Erdreich aufnehmen. Das Verfahren kann auch angewendet werden, um ölverschmutztes Wasser vom Öl zu befreien, während es ^{Container} durch einen Behälter läuft, in dem sich die ölaufnehmende modifizierte Cellulosemasse befindet, die dort als Reinigungsmasse wirkt.

Pass through
a container

Die nachfolgenden Beispiele erläutern das Verfahren gemäß der Erfindung weiterhin. In den Beispielen ist die Herstellung der bei dem Verfahren zu verwendenden ölaufnehmenden modifizierten Zellstoffmassen beschrieben. In jedem der untenstehenden Beispiele wurde anschließend die Ölaufnahmefähigkeit des hergestellten Produktes festgestellt. Dazu werden jedesmal in ein 250 ml fassendes Becherglas 100 g Wasser gefüllt und auf dieses 2 g Öl (ein aus einem Kraftfahrzeug abgelassenes Altöl) gegossen. Anschließend wurden von einer abgewogenen Menge der hergestellten ölaufnehmenden modifizierten Zellstoffmasse so

509823/0413

oft kleine Portionen entnommen und unter Umrühren mit einem Glasstab auf die ölverschmutzte Wasseroberfläche gestreut, bis das gesamte Öl von der aufgestreuten Pulvermasse aufgenommen war, d.h. bis man keinen Ölfilm mehr auf dem Wasser sehen konnte, und bis die Agglomerate von Öl und ölaufnehmender Masse genügend zusammengeballt waren, daß man sie aus dem Wasser mit dem Glasstab herausheben konnte. Die verbrauchte Menge ölaufnehmender Masse wurde ermittelt und daraus die aufgenommene Menge Öl je g der Masse errechnet. Diese Mengen sind in der nach den Beispielen folgenden Tabelle angegeben.

Beispiel 1

Unter fortwährendem Durchkneten feuchtet man 17 g gemahlene Zeitungspapier (Teilchengröße unter 0,5 mm) mit 50 ml Isopropanol (100 %ig) an, erwärmt es auf 80°C, fügt 5 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, gelöst in 20 ml Isopropanol, tropfenweise hinzu und knetet 60 Min. bei 80°C in geschlossener Knetapparatur weiter. Das erhaltene Produkt wird bei 60°C getrocknet.

Beispiel 2

Wie im obigen Beispiel 1 werden 17 g gemahlener Zellstoff (Teilchengröße unter 0,25 mm) mit 5 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, die in 20 ml Isopropanol gelöst sind, umgesetzt und das erhaltene Produkt getrocknet.

509823/0413

Beispiel 3

Man besprüht unter Durchmischen 17 g gemahlenen Zellstoff (Teilchengröße unter 0,25 mm) bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 17 g eines Triisocyanats, das durch Kondensation von 3 Molekülen Hexamethylen-diisocyanat hergestellt ist, in 20 ml Xylol und läßt anschließend 30 Min. bei 120°C im Trockenschrank reagieren.

Beispiel 4

Man besprüht 17 g gemahlenen Zellstoff (Teilchengröße unter 0,25 mm) bei Raumtemperatur mit 17 g Wasser und setzt anschließend wie im obigen Beispiel 3 mit 17 g in Xylol gelöstem Triisocyanat um.

Beispiel 5

Unter fortwährendem Kneten feuchtet man 17 g gemahlenen Zellstoff (Teilchengröße unter 0,025 mm) in einer Knetapparatur (Drais-Kneter) mit 50 ml Xylol an, erhitzt auf 80°C, sprüht eine Lösung von 17 g des im obigen Beispiel 3 erwähnten Triisocyanats in 20 ml Xylol auf und knetet bei 80°C 60 Min. lang weiter.

Beispiel 6

Man feuchtet 17 g gemahlenes Zeitungspapier (Teilchengröße unter 0,5 mm) mit 50 ml Xylol wie im obigen Beispiel 5 an, besprüht mit einer Lösung von 17 g Triisocyanat (wie im obigen Beispiel 3) und knetet bei 80°C 60 Min. lang weiter.

509823/0413

Beispiel 7

Man feuchtet in einer Zahnscheibenmühle (Zwischenraum zwischen den Zähnen 3 bis 5 mm) 17 g naß-gemahlenes unlackiertes Zellglas unter Durchkneten in einer Knetmaschine mit 50 ml Benzin an und besprüht unter Fortsetzung des Knetens bei Raumtemperatur mit 17 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, die in 20 ml Benzin gelöst sind. Nach 15-minütigem weiteren Kneten wird das Produkt 15 Stdn. bei 100°C getrocknet.

Das erhaltene Produkt eignet sich gut zum Reinigen von Wasser, das mit einer geringen Ölmenge, d.h. weniger als 1% Öl verschmutzt ist, im Durchlaufverfahren.

Beispiel 8

Wie im obigen Beispiel 7 feuchtet man 17 g naß-gemahlenes unlackiertes Zellglas mit Benzin an und besprüht bei Raumtemperatur mit 17 g des im obigen Beispiel 3 erwähnten Triisocyanats, die in 20 ml Benzin gelöst sind. Man knetet weitere 15 Min. und trocknet anschließend 15 Stdn. bei 100°C.

Beispiel 9

Unter Kneten in einer Knetvorrichtung versetzt man 20 g gemahlene Zellstoff (Teilchengröße unter 0,25 mm) mit 1 g dest. Wasser, 1 g Triäthylamin und 100 ml Benzol, erhitzt auf 80°C, tropft 10 g Stearyl-isocyanat, die in 20 ml Benzin gelöst sind, zu und läßt 60 Min. bei 80°C reagieren. Das erhaltene Produkt wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und bei 60°C getrocknet.

509823/0413

Beispiel 10

Unter Kneten in einer Knetvorrichtung versetzt man 20 g gemahlene Zellstoff (max. Teilchengröße 0,25 mm) mit 1 g dest. Wasser, 1 g Triäthylamin, 100 ml Benzol und 10 g Stearyl-isocyanat, die in 20 ml Benzin gelöst sind, erhitzt auf 80°C und knetet bei dieser Temperatur 60 Min. lang. Das erhaltene Produkt wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und bei 60°C getrocknet.

Beispiel 11

Unter Kneten in einer Knetvorrichtung behandelt man 100 g Zellstoff (Teilchengröße unter 0,5 mm), die mit 300 g einer 1 Gew.-%igen NaOH vermischt sind, mit 10 g einer 30 gew.-%igen Lösung eines Chrommyristinsäurekomplexes 1 Std. bei 70°C. Anschließend wird das überschüssige Alkali mit Eisessig neutralisiert und dann im Trockenschrank bei 70°C getrocknet. Der Chrommyristinsäurekomplex entspricht der Zusammensetzung $C_{13}H_{27}COOCrCl_2 \cdot Cr(OH)Cl_2$. Er ist in einem Gemisch aus Isopropanol, Aceton und Wasser (60 : 30 : 10 Gew. Teilen) gelöst.

Beispiel 12

Unter Durchmischen dispergiert man 20 g Zellstoff (Teilchengröße unter 0,5 mm) in 150 ml Isopropanol (100%ig), in denen 1 g eines mit Stearinsäure substituierten Tri-

methyloimelamins enthalten sind, bei 70°C und rührt anschließend 1/2 Std. bei 80°C weiter. Anschließend wird das Gemisch bei 100°C im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 13

Man versetzt in einer Knetvorrichtung 20 g Zellstoff (Teilchengröße unter 0,5 mm) mit einer Lösung von 2 g Behensäure in 100 ml Toluol und behandelt damit unter Durchkneten bei 80°C. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Trocknen bei 120°C entfernt.

Beispiel 14

Man versetzt in einer Knetvorrichtung 20 g Zellstoff (Teilchengröße unter 0,5 mm) mit einer Lösung von 2 g Pentaerythrit-tetrastearat in 100 ml Toluol und behandelt damit unter Durchkneten 1/2 Std. bei 80°C. Anschließend wird bei 120°C getrocknet.

Beispiel 15

Man behandelt 20 g Zellstoff (Teilchengröße unter 0,25 mm) mit einer Lösung von 2 g Pentaerythrit-tetrastearat in 100 ml Toluol 1/2 Std. bei 80°C unter Kneten in einer Knetvorrichtung. Anschließend wird bei 120°C getrocknet.

Beispiel 16

Man zerkleinert unlackiertes Zellglas auf einer Zahn-

scheibenmühle zu Teilchen von etwa 5 mm Teilchengröße, versetzt 150 g des zerkleinerten Zellglases mit einer Suspension, die in 450 ml Isopropanol (100%ig) 7,5 g eines mit Stearinsäure substituierten Trimethylolmelamins suspendiert enthält, und läßt unter Durchkneten in einer Knetvorrichtung 1 Std. bei 80°C einwirken. Danach wird bei 100°C getrocknet.

Beispiel 17

Man vermengt homogen unter Durchkneten in einer Knetvorrichtung 200 g grobes Sägemehl mit 600 ml Isopropanol (100%ig) und 40 g einer Dispersion von 20 g geschmolzenem, mit Stearinsäure modifizierten Trimethylolmelamin in 2 g Eisessig und 58 g Wasser bei 70°C. Danach gibt man eine warme Lösung von 2 g Aluminiumsulfat in 5 g Wasser zu. Die Mischung läßt man unter weiterem Kneten 1 Std. bei 70°C reagieren. Anschließend wird bei 120°C im Trockenschrank getrocknet.

Beispiel 18

Unter Kneten in einer Knetvorrichtung behandelt man 100 g feingemahlenes Zeitungspapier (Teilchengröße unter 0,25 mm), das mit 300 g Isopropanol (100%ig) vermengt ist, mit 25 g einer 30 gew.-%igen Lösung eines Chrommyristinsäurekomplexes (vgl. obiges Beispiel 11) 1 Std. bei 70°C. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Trocknen entfernt.

T a b e l l e

Adsorbierte Ölmengen in g je g modifizierte Cellulosemasse

Bsp. Nr.	Ölmenge	Bsp. Nr.	Ölmenge	Bsp. Nr.	Ölmenge
1	6,5 - 7	7	4	13	8
2	4	8	5	14	10
3	20	9	7	15	7
4	10	10	8	16	10
5	4	11	17	17	5
6	4	12	10	18	20

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zum Aufsaugen von Öl von ölverschmutzten Wasseroberflächen, aus ölverschmutztem Wasser oder von ölverschmutztem Boden mittels einer kleinteiligen modifizierten Zellstoffmasse, dadurch gekennzeichnet, daß man eine kleinteilige Zellstoffmasse verwendet, die mit einem organischen Isocyanat, einer höher molekularen Fettsäure, einem Ester einer höher molekularen Fettsäure, einer Komplexverbindung einer höher molekularen Fettsäure mit basischem Chromchlorid oder einem eine höher molekulare Fettsäuregruppe aufweisenden Melaminharz-Vorkondensat modifiziert ist.

